

DSC-Raman联用技术 在研究高分子结晶度 中的应用

差示扫描量热仪(DSC)和拉曼光谱仪均被广泛应用于结晶度的研究，但监测的原理截然不同。DSC不仅可以精确确定样品结晶度，而且还可以通过测定相关焓变信息得到结晶动力学参数。凭借自身极其优异地控温能力——加热和冷却速度可以高达 $750^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 可控，PerkinElmer® DSC 8000 或 8500型DSC经常用于结晶度研究。专利的双炉体设计，赋予炉温瞬间稳定以及精确控制在某一真实温度的能力，等温研究最好

是在这个模式下进行。结晶物的拉曼光谱和非结晶物一般不同，前者的峰宽较窄。拉曼光谱仪还可用于监控非常慢速的变化过程，从而提供额外的样品信息，并且也可以准确判定混晶发生的位置。PerkinElmer公司研发的RamanStation™ 400和RamanFlex™ lines允许实时调节激光脉冲周期，因此可以轻松调节拉曼光谱采集信号速率和DSC扫描速率的最佳匹配值。同时测量消除了材料可能受试样热历史影响而带来的不确定性。

下文针对半结晶性聚氧化乙烯的DSC-Raman检测可以充分说明两种技术的互补性。上述材料已被广泛运用于医疗、生活以及工作的方方面面，例如牙膏。试样从 10°C 加热到 75°C ，经历了熔融过程，然后冷却到 10°C ，再进行重复扫描。第一周循环中样品的熔融峰温位于 70°C ，而在第二次升温扫描中则出现在 66.7°C 。第二周升温测得的熔融热值也降低了（图1）。这暗示了第一次的熔融和结晶过程使得材料的无定型区增加。

在DSC运行时拉曼光谱每间隔5秒接受一次。第一次加热/冷却循环之后，光谱中显示大量的无定型组分特征（图2）。通过差减可以第一次循环扫描前后的光谱差异。虽然存在噪音，但它与完全熔融时的光谱图非常相似。因此拉曼光谱可以直接确认来自于DSC数据的推论，那就是第一次加热/冷却循环提高了试样的无定型含量。从这些数据（图3）可以得到结晶组分的光谱和非晶组分的光谱。

常用这两种技术来研究聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）。试样从熔融温度快速冷却至室温后检测到存在明显的无定型结构。热流曲线显示一个玻璃化转变温度（Tg）大约在70° C，然后出现冷结晶，在270° C发生晶区熔融（图4）。拉曼光谱的变化很小，但可以紧跟着进行主成分分析（PCA）。分析1727cm⁻¹ C=O拉曼骨架，得到两个主要的组分：PC1是第一次求导曲线，对应于骨架的移动，PC2是二次求导曲线，表示峰宽的变化。很明显，对于峰宽变化的温度曲线与试样的结晶和熔融的相对应。然而，峰移动的温度曲线并不与DSC热流曲线的事件相对应，但反映了随着温度的提高向低频连续的移动。

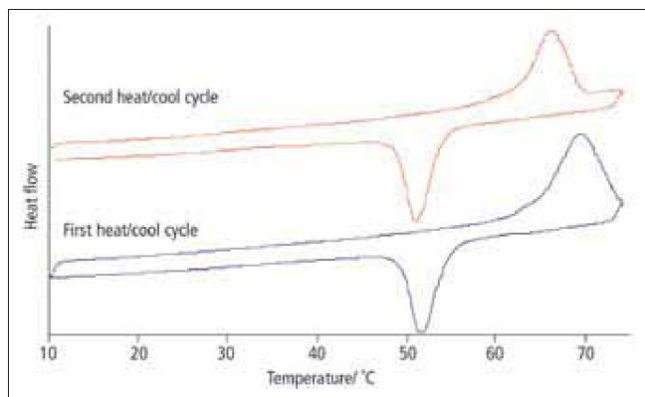


图1. 聚氧化乙烯(PEO)的DSC扫描。第一次和第二次循环被标注清楚

等温结晶可以真正地DSC或带有可以理想的快速处理的DSC的拉曼光谱仪监测，而拉曼甚至可以被应用于慢速结晶研究。在研究两种吹塑成型的聚乙烯薄膜中可以看到两种技术数据的相关性，其中的一个材料不好。以500° C/min的速度快速从熔融状态冷却，测量发现试样在121° C结晶。这个实验需要使用HyperDSC[®]-capable设备，像DSC8500设备一样可以快速冷却并且仍然可以精确地、稳定地回到等温温度。一个稳定的瞬态之后，DSC数据（图5）显示问题材料比合格材料结晶更快，熔融焓值更高。拉曼数据（图5）显示最初试样加热和冷却以及等温过程。这种情况下来自PCA的分数可以直接与结晶度相关。这里发现问题材料比合格材料结晶更快，另外最终结晶度也比合格材料高。两组数据显示最终的结晶度，问题材料高于合格材料50%。两种情况下材料最终的结晶度远低于开始时的结晶度。

DSC-Raman光谱仪赋予我们精确研究高聚物的能力，可以高效再现样品在各种控温条件下的结晶行为，同时与DSC能量变化相关的结构信息也能通过拉曼光谱体现。这种途径使得两种方法的相关性精确，有助于对结晶行为更深层次的理解。

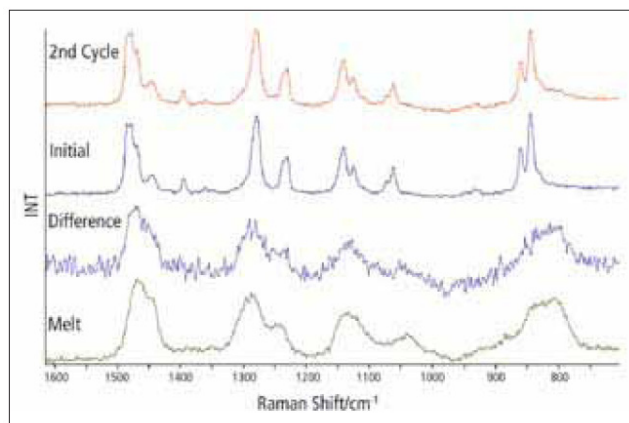


图2. PEO的DSC扫描和光谱

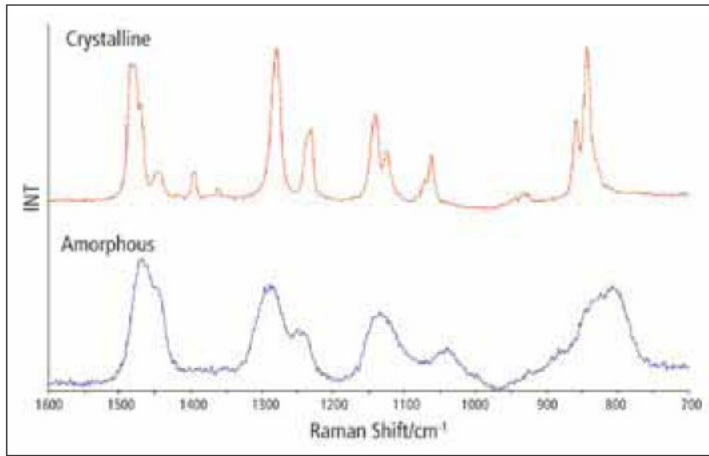


图3. PEO结晶和非晶的拉曼光谱

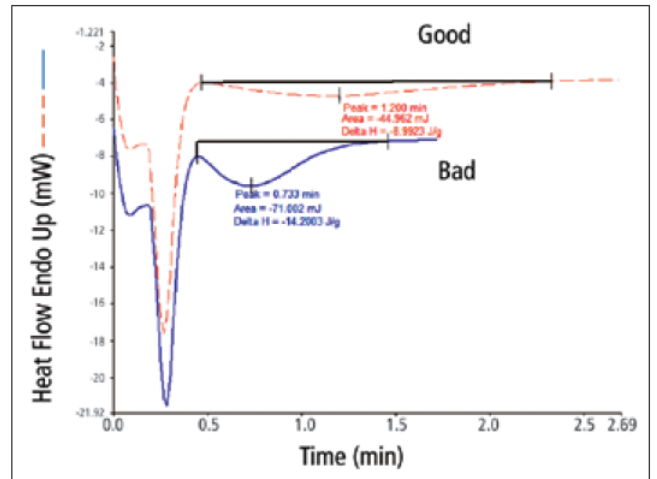


图5a HDPE等温结晶的DSC曲线图

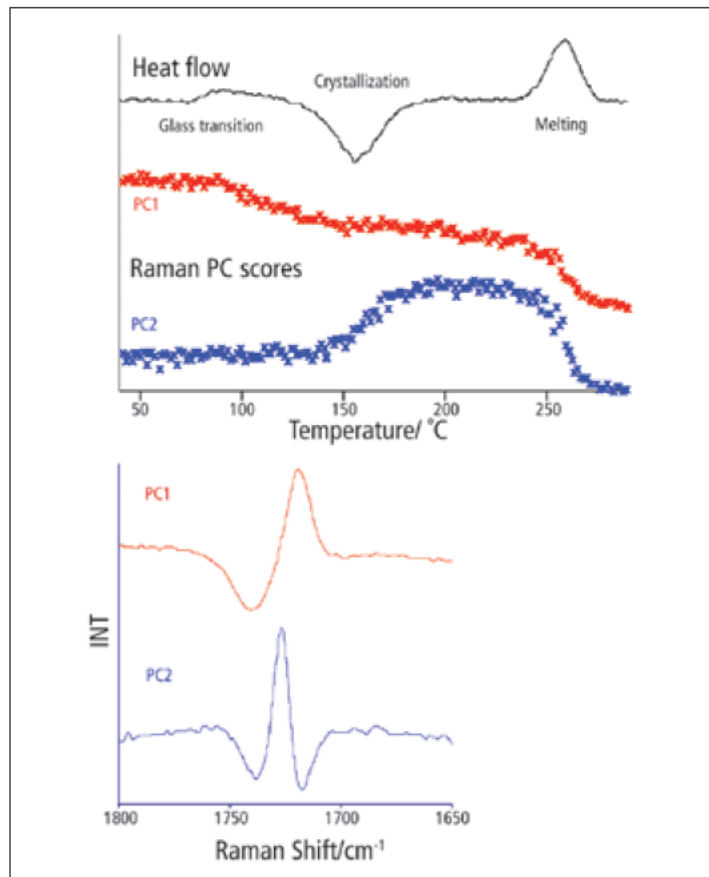
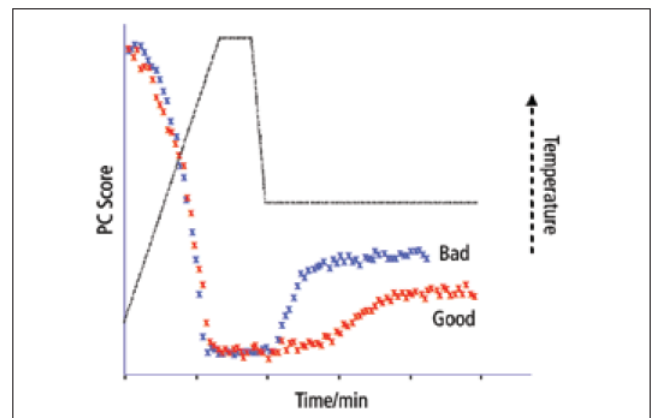


图4 PET的DSC和拉曼数据



5b HDPE熔融和等温结晶的拉曼光谱

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司
 地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
 邮编：201203
 电话：021-60645888
 传真：021-60645999
 www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。